Вестник Донского государственного технического университета. 2018. Т. 18, № 4. С. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2018. Vol. 18, no. 4, pp. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ
INFORMATION TECHNOLOGY, COMPUTER SCIENCE, AND MANAGEMENT

УДК 519.876.5: 004.942: 541.13 https://doi.org/10.23947/1992-5980-2018-18-4-426-437

Стационарная модель переноса ионов соли в двумерном электродиализном канале обессоливания в гальваностатическом режиме[*]

А. М. Узденова[1], М. Х. Уртенов[2]**
[1] Карачаево-Черкесский государственный университет имени У. Д. Алиева, г. Карачаевск, Российская Федерация
[2] Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Российская Федерация

Stationary model of salt ion transfer in two-dimensional electrodialysis desalting channel in galvanostatic mode[***]

A. M. Uzdenova[1], M. Kh. Urtenov[2]**
[1] Karachay-Circassian State University, Karachaevsk, Russian Federation
[2] Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

Введение. Статья посвящена теоретическому описанию процесса переноса ионов в мембранных системах в гальваностатическом режиме. В качестве мембранной системы рассматривается канал обессоливания электродиализного аппарата. Цели работы: создание и верификация двумерной математической модели стационарного переноса ионов соли в канале обессоливания электродиализного аппарата для гальваностатического режима.
Материалы и методы. Предложена новая модель переноса ионов. Она основана на системе уравнений Нернста — Планка — Пуассона для электрического потенциала и на уравнении для функции электрического тока. Получено численное решение краевой задачи модели методом конечных элементов с помощью программного пакета *Comsol Multiphysics*.
Результаты исследования. Разработанная математическая модель позволяет описать стационарный перенос ионов бинарной соли в канале обессоливания электродиализного аппарата. При этом учитываются нарушение электронейтральности раствора и формирование расширенной области пространственного заряда при сверхпредельных токах в гальваностатическом режиме. Об адекватности построенной модели свидетельствует хорошее совпадение физико-химических характеристик переноса, рассчитанных по моделям для гальваностатического и потенциостатического режимов.
Обсуждение и заключения. Разработанная модель позволяет интерпретировать результаты экспериментальных исследований переноса ионов в мембранных системах, если данный процесс протекает в гальваностатическом режиме. Некоторые электрокинетические процессы связаны с появлением расширенной области пространственного заряда при сверхпредельных токах. Описывая формирование указанной области, можно выяснить, каким образом зависящие от нее процессы влияют на перенос ионов в гальваностатическом режиме.

Introduction. The theoretical description of the ion transport in membrane systems in the galvanostatic mode is presented. A desalting channel of the electrodialysis apparatus is considered as a membrane system. The work objectives are the development and verification of a two-dimensional mathematical model of the stationary transport of salt ions in the desalting channel of the electrodialysis apparatus for the galvanostatic mode.
Materials and Methods. A new model of ion transfer is proposed. It is based on the Nernst – Planck – Poisson equations for the electric potential and on the equation for the electric current stream function. A numerical solution to the boundary value model problem by the finite element method is obtained using the Comsol Multiphysics software package.
Research Results. The developed mathematical model enables to describe the stationary transfer of binary salt ions in the desalting channel of the electrodialysis apparatus. Herewith, the violation of the solution electroneutrality and the formation of the dilated domain of space charge at overlimiting currents in the galvanostatic mode are considered. A good agreement between the physicochemical characteristics of the transfer calculated by the models for the galvanostatic and potentiostatic modes implies adequacy of the constructed model.
Discussion and Conclusions. The developed model can interpret the experimental study results of ion transfer in membrane systems if this process takes place in the galvanostatic mode. Some electrokinetic processes are associated with the appearance of a dilated domain of space charge at overlimiting currents. When describing the formation of this domain, it is possible to find out how the processes dependent on it affect the ion transfer in the galvanostatic mode.

[*] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–38–00572.
[**] E-mail: uzd_am@mail.ru, urtenovmax@mail.ru
[***] The research is done with the financial support from RFFI within the frame of research project no. 18–38–00572.

Ключевые слова: перенос ионов, ионообменная мембрана, мембранная система, гальваностатический режим, математическая модель, уравнения Нернста — Планка — Пуассона, расширенная область пространственного заряда.

Keywords: ion transport, ion-exchange membrane, membrane system, galvanostatic mode, mathematical model, Nernst – Planck – Poisson equations, dilated domain of space charge.

Образец для цитирования: Узденова, А. М. Стационарная модель переноса ионов соли в двумерном электродиализном канале обессоливания в гальваностатическом режиме / А. М. Узденова, М. Х. Уртенов // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2018. — Т. 18, № 4. — С. 426-437. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2018-18-4-426-437

For citation: A.M. Uzdenova, M.Kh. Urtenov. Stationary model of salt ion transfer in two-dimensional electrodialysis desalting channel in galvanostatic mode. Vestnik of DSTU, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 426-437. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2018-18-4-426-437

Введение. Мембранные системы составляют основу электродиализных аппаратов, нано- и микрофлюидных устройств, которые применяются при очистке воды, переработке сельскохозяйственной продукции (молока, вина и т. д.), выполнении химических анализов и в других сферах деятельности [1–4]. В многочисленных математических моделях процессов массопереноса в мембранных системах для потенциостатического или потенциодинамического режимов электрический режим задается как скачок потенциала между двумя эквипотенциальными плоскостями, параллельными мембранам. Подробный обзор работ, посвященных моделированию для потенциостатического режима, представлен в [5–7].

В то же время в практике электродиализа, электрохимической характеризации мембран (хронопотенциометрия, импедансометрия и др.) часто используется гальваностатический режим, при котором на межфазной границе поддерживается постоянная средняя плотность тока. Об этом режиме собран огромный объем экспериментальных данных, которые необходимо интерпретировать [8–10]**Ошибка! Закладка не определена.**. Исследования в области математического моделирования гальваностатического режима ведутся по нескольким направлениям.

Первое направление — метод обратной задачи. Как ясно из названия, речь идет о решении обратной задачи: для заданной плотности тока на межфазной границе «раствор — мембрана» находится соответствующий скачок потенциала, а далее рассматривается задача для потенциостатического режима [11]. Низкая эффективность данного метода обусловлена тем, что его реализация требует многократного решения задачи в потенциостатическом режиме для одного заданного значения плотности тока.

Второе направление — метод декомпозиции. При этом система уравнений Нернста — Планка — Пуассона заменяется системой декомпозиционных уравнений [12–16]. Предположение о квазиравномерном распределении заряда позволяет получить модель для гальваностатического режима в приближении закона Ома [17–20].

Третий подход можно назвать прямым методом. В этом случае для плотности тока в канале обессоливания выводится уравнение, заменяющее уравнение Пуассона [21].

Гальваностатический режим можно описать иначе — с помощью численного решения уравнений Нернста — Планка — Пуассона для электрического потенциала со специальным граничным условием, которое позволяет установить плотность тока как параметр, задающий электрический режим в системе. В [22, 23] для одномерного случая производная по времени градиента электрического потенциала определялась как явная функция плотности тока. Это отличает подходы авторов указанных работ от потенциостатических моделей, в которых задается разность потенциалов.

В данной статье представлена стационарная модель процесса переноса ионов в мембранных системах для гальваностатического режима. Она основана на системе уравнений Нернста — Планка — Пуассона с граничным условием, которое позволяет установить плотность тока как параметр, задающий электрический режим в системе. В этом решение аналогично [22, 23]. Отличие же состоит в том, что предлагаемая модель двумерна и учитывает непостоянство плотности тока по длине канала.

Материалы и методы. Под мембранной системой подразумевается канал обессоливания электродиализного аппарата (ЭДА), образованный анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембранами. Через него со средней скоростью V_0 прокачивается раствор бинарного электролита. На рис. 1 x — нормальная к поверхности мембраны координата, изменяющаяся от 0 (граница с АОМ) до h (граница с КОМ); y — тангенциальная к поверхности мембраны координата, изменяющаяся от 0 (вход в канал) до l (выход из канала).

Вестник Донского государственного технического университета. 2018. Т. 18, № 4. С. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2018. Vol. 18, no. 4, pp. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

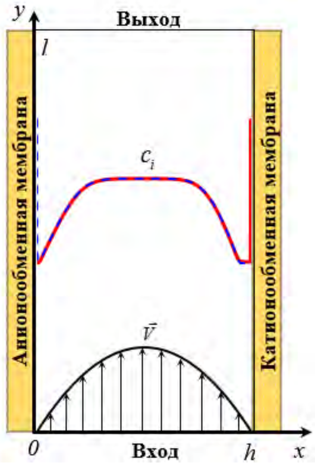


Рис. 1. Схема канала обессоливания ЭДА. Показаны концентрационные профили катионов C_1 (сплошная линия) и анионов C_2 (пунктирная линия). Скорость вынужденного течения $\vec{V}$

Система уравнений. Рассмотрим двумерный стационарный случай системы уравнений, описывающей перенос бинарного электролита в отсутствие химических реакций [24]:

$$\vec{j}_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \nabla\varphi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2\,, \tag{1}$$

$$-\operatorname{div} \vec{j}_i = 0, \quad i = 1, 2\,, \tag{2}$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta\varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2)\,, \tag{3}$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2)\,. \tag{4}$$

Здесь $\vec{j}_i$, D_i, z_i и C_i — соответственно поток, коэффициент диффузии, зарядовое число и молярная концентрация i-го иона; φ — электрический потенциал; $\vec{V}$ — скорость потока раствора электролита; ε_0 — электрическая постоянная; ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость раствора электролита (предполагается постоянной); $\vec{I}$ — плотность тока; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; $\vec{j}_1$, $\vec{j}_2$, $\vec{I}$, φ, C_1, C_2 — неизвестные функции координат x и y.

Уравнения Нернста — Планка (1) описывают поток ионов, обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией; (2) — уравнение материального баланса в стационарном случае; (3) — уравнение Пуассона для потенциала электрического поля; (4) — плотность тока в растворе электролита. Будем считать, что распределение скорости в канале соответствует течению Пуазейля [24]:

$$V_x = 0, \quad V_y = 6V_0 \frac{x}{h}\left(1 - \frac{x}{h}\right). \tag{5}$$

Для определения перечисленных выше неизвестных функций необходимо задать краевые условия для системы (1)–(3). Рассмотрим два электрических режима: потенциостатический, когда скачок потенциала на границах системы задается постоянным, и гальваностатический, когда постоянна плотность тока, протекающего через межфазную границу.

Граничные условия для моделирования потенциостатического режима. Будем считать поверхности ионообменных мембран эквипотенциальными. Система (1)–(4) включает потенциал электрического поля только в форме производных по пространственной координате. В этом случае существенным является только скачок потенциала $\tilde{\Delta}\varphi = \varphi(h, y) - \varphi(0, y)$, где $\tilde{\Delta}\varphi$ — известная функция, поэтому положим, например:

$$\varphi(0, y) = 0\,. \tag{6}$$

Тогда

$$\Delta\tilde{\varphi} = const\,. \tag{7}$$

Условия (6) и (7) определяют потенциостатический режим. Остальные граничные условия приводятся ниже.

На межфазной границе «АОМ — раствор» ($x = 0$) концентрация коионов (катионов) определяется из условия непрерывности их потока у границы «мембрана — раствор» с учетом селективных свойств АОМ [16]:

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x}+\frac{F}{RT}z_1C_1\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)(0,y)=\frac{(1-T_2)I_x(0,y)}{z_1FD_1}, \tag{8}$$

где T_i (i = 1, 2) — эффективные числа переноса противоионов в мембране (КОМ и АОМ соответственно); T_i — числа, близкие к 1, причем для идеально селективной мембраны $T_i=1$, и условие (8) превращается в условие непроницаемости мембраны для коионов.

Концентрация противоионов (анионов) зависит от обменной емкости КОМ, что можно задать в виде:

$$C_2(0,y)=C_{2m}=N_aC_0. \tag{9}$$

Здесь постоянная N_a показывает, во сколько раз эта концентрация отличается от концентрации в объеме раствора [25].

На межфазной границе «раствор — КОМ» ($x=h$) для концентраций ионов приняты условия, аналогичные условиям на границе «АОМ — раствор» ($x=0$):

$$C_1(h,y)=C_{1m}=N_cC_0, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}+\frac{F}{RT}z_2C_2\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)(h,y)=\frac{(1-T_1)I_x(h,y)}{z_2FD_2}. \tag{11}$$

На входе в канал ($y=0$) принято равномерное распределение концентрации ионов:

$$C_i(x,0)=C_0,\quad i=1,2. \tag{12}$$

Условие для потенциала электрического поля получено из уравнений (1) и (4) с учетом отсутствия протекания тока через вход $I_x(x,0,t)=0$:

$$\frac{\partial \varphi(x,0)}{\partial y}=-\frac{RT}{F(z_1^2D_1+z_2^2D_2)C_0}\left(z_1D_1\frac{\partial C_1(x,0)}{\partial y}+z_2D_2\frac{\partial C_2(x,0)}{\partial y}\right). \tag{13}$$

На выходе из канала ($y=l$) ионы свободно выносятся потоком раствора:

$$(\vec{n},\vec{j}_i)=(\vec{n},-\frac{F}{RT}z_iD_i\,C_i\,\nabla\varphi-D_i\,\nabla C_i+C_i\vec{V})=C_iV_y,\ i=1,2. \tag{14}$$

Система (14) означает также, что сумма диффузионной и миграционной тангенциальных составляющих потоков анионов и катионов равна 0:

$$\left(-\frac{\partial C_i}{\partial y}-\frac{F}{RT}z_iC_i\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)(x,l)=0,\ i=1,2. \tag{15}$$

Для потенциала принято «мягкое» условие, означающее отсутствие резких изменений потенциала на выходе из канала:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y}(x,l)=0. \tag{16}$$

Краевая задача, включающая уравнения (1)–(4) и краевые условия (6)–(16), моделирует потенциостатический режим, причем его определяющее ключевое условие — (7).

Граничные условия для моделирования гальваностатического режима. При моделировании гальваностатического режима условие (6) остается, а (7) необходимо заменить условием, связанным с заданным значением средней плотности тока i_{av} на межфазной границе «раствор — КОМ» ($x=h$). Для вывода такого граничного условия подставим соотношения (1) в (4) и выразим градиент потенциала электрического поля:

$$\nabla\varphi=-\frac{RT}{F^2(z_1^2D_1C_1+z_2^2D_2C_2)}(\vec{I}+F(z_1D_1\nabla C_1+z_2D_2\nabla C_2)-F(z_1C_1+z_2C_2)\vec{V}). \tag{17}$$

Полагая в (17) $x=h$, получаем соотношение, связывающее градиент электрического потенциала с заданным значением плотности тока на границе, то есть граничное условие на межфазной границе «раствор — КОМ»:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(h,y)=-\frac{RT}{F^2}\left(\frac{I_x+Fz_1D_1\frac{\partial C_1}{\partial x}+Fz_2D_2\frac{\partial C_2}{\partial x}}{z_1^2D_1C_1+z_2^2D_2C_2}\right)(h,y). \tag{18}$$

При этом плотность тока I_x должна удовлетворять условию:

$$\frac{1}{l}\int_0^l I_x(h,y)dy = i_{av}. \tag{19}$$

Математическая модель гальваностатического режима состоит из системы уравнений (1)–(4). Граничные условия (18) и (19) заменяют условие (7). Остальные граничные условия совпадают с условиями для потенциостатического режима.

Скачок потенциала в гальваностатическом режиме является вычисляемой величиной.

Преобразование граничных условий для моделирования гальваностатического режима. Условие (19) неудобно для численного решения, так как содержит интеграл. Ниже приводится один из вариантов преобразования этого условия.

В стационарном случае плотность тока $\vec{I}$ является соленоидальным вектором. Действительно, если умножить (2) на z_i и сложить, то $\mathrm{div}\vec{I} = 0$. Следовательно существует такая функция η, что

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = I_y , \qquad \frac{\partial \eta}{\partial y} = -I_x . \tag{20}$$

С использованием функции η условия (18) и (19) переписываются следующим образом:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(h,y) = -\frac{RT}{F^2}\left(\frac{-\dfrac{\partial \eta}{\partial y} + Fz_1D_1\dfrac{\partial C_1}{\partial x} + Fz_2D_2\dfrac{\partial C_2}{\partial x}}{z_1^2D_1C_1 + z_2^2D_2C_2}\right)(h,y), \tag{21}$$

$$\frac{1}{l}\int_0^l I_x(h,y)\,dy = -\frac{1}{l}\int_0^l \frac{\partial \eta}{\partial y}(h,y)\,dy = -\frac{1}{l}(\eta(h,l) - \eta(h,0)) = i_{av} . \tag{22}$$

Уравнение (22) можно переписать:

$$\eta(h,l) - \eta(h,0) = -i_{av}l . \tag{23}$$

Чтобы замкнуть систему выражений, необходимо получить уравнение для функции η. С этой целью, как и в работах [15, 16], введем в рассмотрение линейный дифференциальный оператор, который является функцией вихря (ротором) в двумерном случае, для произвольного двумерного вектора $\vec{W}$:

$$r(\vec{W}) = \left(\frac{\partial W_y}{\partial x} - \frac{\partial W_x}{\partial y}\right). \tag{24}$$

Несложно проверить, что:

1) $r(\nabla u) = 0$ для любой гладкой функции u;

2) $r(u\vec{W}) = (\nabla u, \vec{W})_1 + ur(\vec{W})$ для любой гладкой функции u и любого гладкого вектора $\vec{W}$.

Здесь $(\nabla u, \vec{W})_1 = \dfrac{\partial u}{\partial x}W_y - \dfrac{\partial u}{\partial y}W_x$ — кососимметричное скалярное произведение векторов ∇u и $\vec{W}$, причем $(\vec{a}, \vec{a})_1 = 0$ для любого вектора $\vec{a}$.

Применяя (24) к уравнению для плотности тока (4), получаем:

$$r(\vec{I}) = Fz_1r(\vec{j}_1) + Fz_2r(\vec{j}_2). \tag{25}$$

Используя формулу потоков (1), получим соотношение:

$$r(\vec{j}_i) = -\frac{F}{RT}z_iD_ir(C_i\nabla\varphi) - D_ir(\nabla C_i) + r(C_i\vec{V}), \qquad i = 1,2 . \tag{26}$$

Отсюда с учетом свойств оператора r :

$$r(\vec{j}_i) = -\frac{F}{RT}z_iD_i\left(\nabla C_i, \nabla\varphi\right)_1 + \left(\nabla C_i, \vec{V}\right)_1 + C_ir(\vec{V}),\ i = 1,2 . \tag{27}$$

Учитывая (27) и $r(\vec{I}) = \dfrac{\partial I_y}{\partial x} - \dfrac{\partial I_x}{\partial y} = \Delta\eta$, уравнение (25) можно записать:

$$\Delta\eta = -\frac{F^2}{RT}\cdot\left(\left(z_1^2 D_1\frac{\partial c_1}{\partial x}+z_2^2 D_2\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial y}-\left(z_1^2 D_1\frac{\partial c_1}{\partial y}+z_2^2 D_2\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+$$
$$+F\left(z_1\frac{\partial c_1}{\partial x}+z_2\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)V_y - F\left(z_1\frac{\partial c_1}{\partial y}+z_2\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)V_x + F\left(z_1c_1+z_2c_2\right)\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}-\frac{\partial V_x}{\partial y}\right). \quad (28)$$

Из (28) и (20) следует, что функция η определяется с точностью до константы, поэтому можно допустить:

$$\eta(h,0)=0. \quad (29)$$

Тогда из (23) получаем

$$\eta(h,l) = -i_{\text{av}}l\ . \quad (30)$$

Условия (29) и (30) — краевые для функции η.

Математическая модель для гальваностатического режима в безразмерном виде. Для численного исследования краевых задач удобно перейти к безразмерному виду. Так можно упростить уравнения и выяснить фактическое количество и набор параметров, определяющих поведение системы. Безразмерные переменные описывают класс подобных процессов, характеризующихся одинаковым значением безразмерных чисел.

Характерные величины, описывающие задачу. При моделировании процессов массопереноса в камере обессоливания ЭДА принимается ряд характерных значений:
— для пространственных координат — межмембранное расстояние h;
— для концентраций ионов — объемная концентрация электролита C_0;
— для скорости — средняя скорость вынужденного течения V_0;
— для коэффициентов диффузии — коэффициент диффузии электролита $D = D_1D_2(z_1 - z_2)/(D_1z_1 - D_2z_2)$;
— для электрического потенциала — тепловой потенциал $\varphi_0 = RT/F$;
— для плотности тока — величина $i_0 = FDC_0/h$ (аналог предельной плотности диффузионного тока);
— для потока ионов — диффузионный поток $j_0 = DC_0/h$.

Формулы перехода. Переведем уравнения в безразмерную форму с помощью следующих соотношений (индексом (u) обозначены безразмерные варианты величин):

$$x^{(u)}=\frac{x}{h},\quad y^{(u)}=\frac{y}{h},\quad l^{(u)}=\frac{l}{h},\quad \vec V^{(u)}=\frac{\vec V}{V_0},\quad C_i^{(u)}=\frac{C_i}{C_0}, i=1{,}2,$$
$$\varphi^{(u)}=\frac{\varphi}{\varphi_0},\quad \vec I^{(u)}=\frac{1}{i_0}\vec I,\ \eta^{(u)}=\frac{\eta}{FDC_0},\quad \vec j_i^{(u)}=\frac{1}{j_0}\vec j_i, i=1{,}2,\quad D_i^{(u)}=\frac{D_i}{D}. \quad (31)$$

Система уравнений в безразмерной форме имеет вид (индекс (u) для упрощения записи опущен):

$$\vec j_i = -z_iD_i\,C_i\,\nabla\varphi - D_i\,\nabla C_i + PeC_i\vec V,\ \ i=1,2, \quad (32)$$

$$-\operatorname{div}\vec j_i = 0,\quad i=1,2, \quad (33)$$

$$\varepsilon\Delta\varphi = -(z_1C_1 + z_2C_2), \quad (34)$$

$$\Delta\eta = -\left(\left(z_1^2D_1\frac{\partial c_1}{\partial x}+z_2^2D_2\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)\frac{\partial\phi}{\partial y}-\left(z_1^2D_1\frac{\partial c_1}{\partial y}+z_2^2D_2\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)+$$
$$+Pe\left(z_1\frac{\partial c_1}{\partial x}+z_2\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)V_y - Pe\left(z_1\frac{\partial c_1}{\partial y}+z_2\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)V_x + Pe\left(z_1c_1+z_2c_2\right)\left(\frac{\partial V_y}{\partial x}-\frac{\partial V_x}{\partial y}\right), \quad (35)$$

$$\vec I = z_1\vec j_1 + z_2\vec j_2\ . \quad (36)$$

Система уравнений (29)–(35) содержит два безразмерных числа: $Pe = V_0h/D$ — число Пекле и $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0RT/(C_0h^2F^2)$. Физический смысл параметра ε состоит в том, что это удвоенный квадрат безразмерной дебаевской длины l_D: $\varepsilon = 2(l_D/h)^2$ [5]. Оценка величин параметров показывает, что при естественных для электродиализа условиях число Пекле имеет порядок $10^2 - 10^6$, число ε имеет порядок $10^{-13} - 10^{-7}$, то есть может считаться малым параметром.

Для удобства численного решения преобразуем систему уравнений, подставив плотность потока (32) в уравнения (33) и (36):

$$div\left(-z_i D_i C_i \nabla\varphi - D_i \nabla C_i + PeC_i\vec{V}\right) = 0, \quad i = 1, 2, \tag{37}$$

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^{2} z_i\left(-z_i D_i C_i \nabla\varphi - D_i \nabla C_i + PeC_i\vec{V}\right). \tag{38}$$

Таким образом, система уравнений содержит следующие неизвестные функции x, y : $C_1, C_2, \varphi, I_x, I_y$. Поля концентраций C_1, C_2 и потенциала φ определяются решением уравнений (37), (34) соответственно. Компоненты плотности тока I_x, I_y вычисляются с помощью (38). Распределение скорости (5) в безразмерной форме:

$$V_x = 0, \quad V_y = 6x(1-x). \tag{39}$$

Присутствие малого параметра ε в уравнении Пуассона (34) означает, что краевая задача является сингулярно возмущенной. Это значительно усложняет ее численное решение, поскольку такие задачи относятся к жестким [26]. Потенциал электрического поля φ и концентрации ионов C_1, C_2 изменяются очень быстро в узком пограничном слое, толщина которого равна длине Дебая l_D [5]. Для решения этой проблемы целесообразно уплотнить вычислительную сетку в пограничном слое и использовать специальные методы решения жестких задач [26].

Граничные условия в безразмерной форме. На межфазной границе «АОМ — раствор» ($x = 0$):

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x} + z_1 C_1 \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)(0, y) = \frac{(1-T_2) I_x(0, y)}{z_1 D_1}, \tag{40}$$

$$C_2(0, y) = N_a, \tag{41}$$

$$\varphi(0, y) = 0, \tag{42}$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}(0, y) = 0. \tag{43}$$

На границе «раствор — КОМ» ($x = 1$):

$$C_1(1, y) = N_c, \tag{44}$$

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x} + z_2 C_2 \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)(1, y) = \frac{(1-T_1) I_x(1, y)}{z_2 D_2}, \tag{45}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}(1, y) = -\left(\frac{-\dfrac{\partial\eta}{\partial y} + z_1 D_1 \dfrac{\partial C_1}{\partial x} + z_2 D_2 \dfrac{\partial C_2}{\partial x}}{z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2}\right)(1, y), \tag{46}$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}(1, y) = 0. \tag{47}$$

На входе в канал ($y = 0$):

$$C_i(x,0) = 1, \quad i = 1, 2, \tag{48}$$

$$\frac{\partial\varphi(x,0)}{\partial y} = -\frac{1}{z_1^2 D_1 + z_2^2 D_2}\left(z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial y}\right)(x,0), \tag{49}$$

$$\eta(x,0) = 0. \tag{50}$$

На выходе из канала ($y = l$):

$$\left(-\frac{\partial C_i}{\partial y} - z_i C_i \frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)(x, l) = 0, \; i = 1, 2, \tag{51}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y}(x, l) = 0, \tag{52}$$

$$\eta(x, l) = -i_{av} l, \; i_{av} = const. \tag{53}$$

После численного расчета системы (34), (35), (37)–(53) скачок потенциала $\tilde{\Delta}\varphi$ в канале обессоливания определяется по формуле:

$$\tilde{\Delta}\varphi = \frac{1}{l}\int_0^l \varphi(1,y)\,dy\,. \tag{54}$$

Численное решение найдено методом конечных элементов с помощью пакета Comsol Multiphysics на неравномерной вычислительной сетке (плотность элементов сетки увеличена у границ «раствор — мембрана») [27].

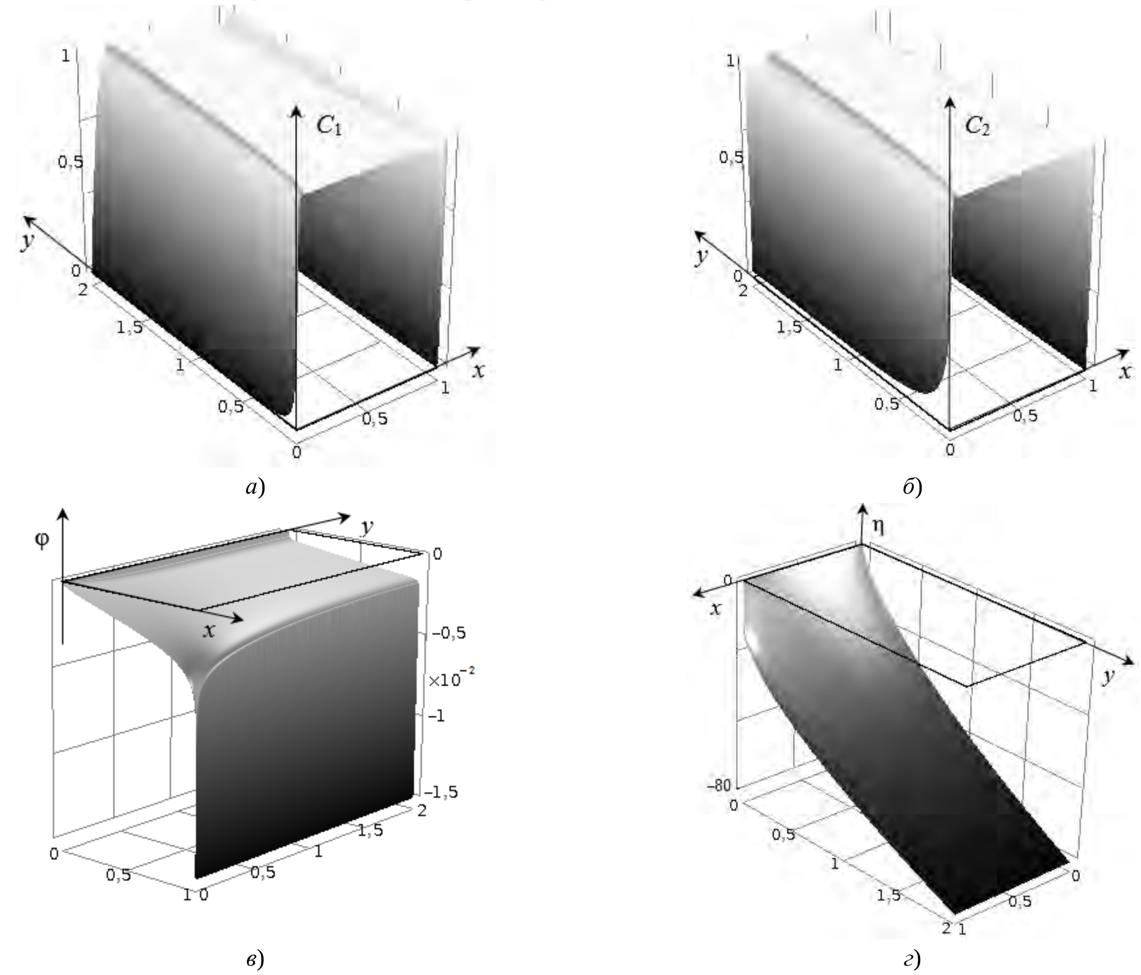
Результаты исследования. Вычисления проведены для $\varepsilon = 1{,}9\cdot10^{-9}$, $Pe = 2355$, что соответствует следующим значениям параметров системы:

— входная концентрация раствора электролита NaCl C_0 = 0,1 моль/м^3;
— температура T = 298 K;
— коэффициенты диффузии катионов и анионов соответственно $D_1 = 1{,}33\cdot10^{-9}$ м^2/с, $D_2 = 2{,}05\cdot10^{-9}$ м^2/с;
— числа переноса противоионов в мембранах T_1 = 0,972, T_2 = 1;
— зарядовые числа ионов z_1 = 1, z_2 = –1;
— отношение концентрации противоионов на границе с мембранами к ее значению на входе в канал $N_c = N_a = 1$;
— $h = 10^{-3}$ м — ширина канала;
— $l = 2\cdot10^{-3}$ м — длина канала;
— $V_0 = 3{,}8\cdot10^{-3}$ м/с — скорость прокачки раствора.

На рис. 2 приведены поля концентраций C_1 и C_2, потенциала φ и функции η, рассчитанные при плотности тока $i_{av} = 1{,}5 i_{lim}$, где i_{lim} — это предельная плотность тока, определенная по формуле Левека (в безразмерной форме) [28]:

$$i_{lim} = \frac{1}{T_1 - t_1}\left(1{,}47\left(\frac{h^2V_0}{lD}\right)^{1/3} - 0{,}2\right). \tag{55}$$

Здесь t_1 = 0,395 — число переноса катионов в растворе [9].

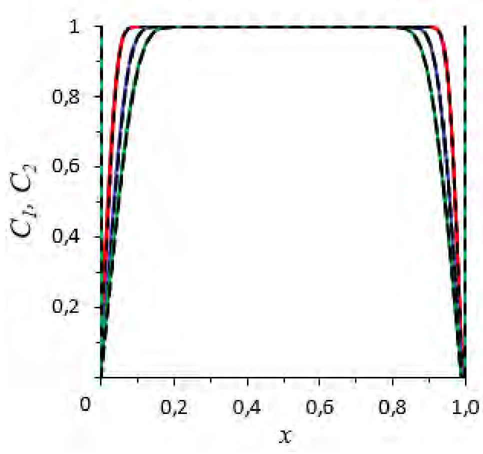


а) *б*) *в*) *г*)

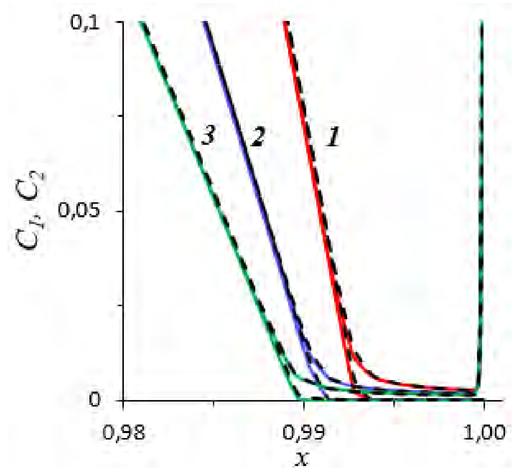
Рис. 2. Поля концентрации катионов C_1 (*а*) и анионов C_2 (*б*), потенциала φ (*в*) и функции η (*г*). Расчет по модели для гальваностатического режима при плотности тока $i_{av} = 1{,}5\, i_{lim}$

Вестник Донского государственного технического университета. 2018. Т. 18, № 4. С. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2018. Vol. 18, no. 4, pp. 426–437. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

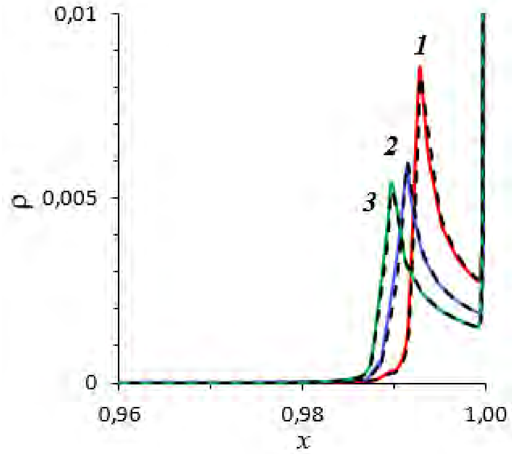
В канале действует вынужденное течение, поэтому в областях у мембран истощение концентрации ионов увеличивается при удалении от входа в канал (вдоль направления, тангенциального к поверхностям мембран). Соответственно, толщина расширенной области пространственного заряда увеличивается вдоль канала (рис. 3).



а)



б)



в)

Рис. 3. Результаты численного расчета по модели для гальваностатического (сплошные линии) и потенциостатического (пунктирные линии) режимов при плотности тока $i_{av} = 1{,}5 i_{lim}$ в сечениях $y = 0{,}1l$ (1), $y = 0{,}4l$ (2), $y = 0{,}9l$ (3): концентрационные профили C_1 и C_2 (*а*); увеличение рис. 3, *а* (*б*); плотность пространственного заряда $\rho = z_1 C_1 + z_2 C_2$ (*в*)

Вольтамперная характеристика (ВАХ, кривая 1 на рис. 4) рассчитана на основе гальваностатической модели. При этом задаваемая плотность тока изменялась: $i_{av} = 0; 0{,}005 i_{lim}; \ldots; 1{,}5 i_{lim}$.

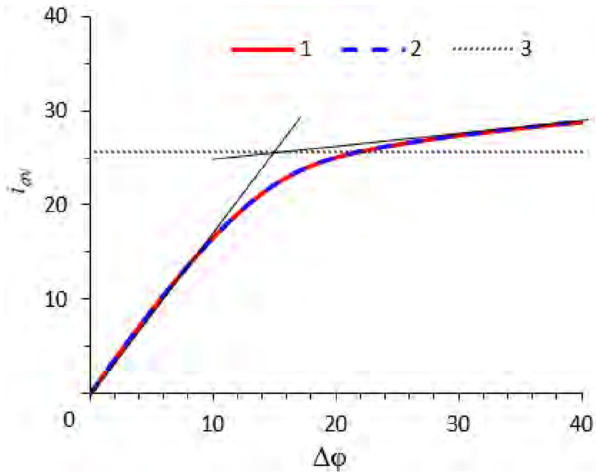


Рис. 4. ВАХ, рассчитанные по моделям для гальваностатического (1) и потенциостатического (2) режимов; предельная плотность тока i_{lim} (3) определена по формуле (55)

Предельная плотность тока определена по точке пересечения касательных к ВАХ в начальной части и на наклонном плато [5]. Здесь она совпадает со значением i_{lim}, оцененным по приближенной формуле Левека (55). Также ВАХ была рассчитана на основе потенциостатической модели при изменении скачка потенциала $\Delta\varphi = 0; 0{,}4; \ldots; 40$ (кривая 2 на рис. 4). Как видно из рис. 4, ВАХ 1 и 2 совпадают. Таким образом, существует однозначное соответствие каждому скачку потенциала некоторой плотности тока, и наоборот.

Рис. 3 и 4 демонстрируют достаточно хорошее совпадение различных физико-химических характеристик переноса, рассчитанных по моделям для гальваностатического и потенциостатических режимов. Это доказывает адекватность построенной авторами модели переноса в гальваностатическом режиме.

Вычислительные затраты предлагаемой модели оценивались следующим образом. Фиксировалось время, затраченное на решение краевых задач для гальваностатического и потенциостатического режимов. При этом значения задаваемой точности вычислений, параметры системы были одинаковыми, а $i_{av} = 1{,}5\, i_{lim}$. Затем показатели времени сравнивались. Таким образом выяснилось, что расчет по гальваностатической модели требует в 1,6 раз больше времени. Это связано с тем, что:
— гальваностатическая модель содержит дополнительное уравнение для определения распределения плотности тока;
— для потенциала на границе $x = 1$ установлено условие второго рода (46).

Комплексный потенциал электромембранной системы для гальваностатического режима. В работе [25] предложено обобщение импеданса электрохимической системы с помощью функции η, введенной в условиях электронейтральности. Аналогичное обобщение приемлемо и в данном случае. Отметим, что при использовании электрохимического импеданса объект рассматривается только как «черный ящик», и его внутренние свойства определяются косвенно. Полученные выше результаты позволяют ввести понятие комплексного потенциала электромембранной системы: $P = \varphi + i \cdot \eta$. Комплексный потенциал — это функция координаты любой точки внутри объекта, поэтому, в отличие от электрохимического импеданса, он позволяет исследовать внутренние свойства объекта.

Обсуждение и заключения. Описан новый метод математического моделирования стационарного процесса массопереноса в гальваностатическом режиме для мембранных систем. При этом рассмотрен двумерный случай с использованием специального граничного условия, позволяющего задать плотность тока в системе. Представлены уравнения для электрической функции тока. Результаты численного решения по потенциостатической и гальваностатической моделям хорошо согласуются. Это показывает адекватность предлагаемой модели переноса в гальваностатическом режиме.

Разработанная модель позволяет интерпретировать результаты экспериментальных исследований переноса ионов в мембранных системах, если данный процесс протекает в гальваностатическом режиме. Некоторые электрокинетические процессы связаны с появлением расширенной области пространственного заряда при сверхпредельных токах. Описывая формирование указанной области, можно выяснить, каким образом зависящие от нее процессы влияют на перенос ионов в гальваностатическом режиме.

Библиографический список

1. Science and technology for water purification in the coming decades / M.-A. Shannon [et. al.] // Nature. — 2008. — Vol. 452 (7185). — P. 301–310. — DOI: https://doi.org/10.1038/nature06599

2. Direct seawater desalination by ion concentration polarization / S.-J. Kim [et. al.] // Nature Nanotechnology. — 2010. — V. 5. — P. 297–301. — DOI: https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34

3. Kim, S.-J. Nanofluidic concentration devices for biomolecules utilizing ion concentration polarization: theory, fabrication, and applications / S.-J. Kim, Y.-A. Song, J. Han // Chemical Society Reviews. — 2010. — Vol. 39 (3). — P. 912–922. — DOI: https://doi.org/10.1039/b822556g

4. Elimelech, M. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment / M. Elimelech, W.-A. Phillip // Science. — 2011. — Vol. 333. — P. 712–717. — DOI: https://doi.org/10.1126/science.1200488

5. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling mechanisms and application in electrodialysis / V. V. Nikonenko [et. al.] // Advances in Colloid and Interface Science. — 2010. — Vol. 160. — P. 101–123. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001

6. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V. V. Nikonenko [et. al.] // Desalination. — 2014. — Vol. 342. — P. 85–106. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008

7. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V. V. Nikonenko [et. al.] // Russian Journal of Electrochemistry. — 2017. — Vol. 53 (10). — P. 1122–1144. — DOI: https://doi.org/10.1134/S1023193517090099

8. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer / E. I. Belova [et. al.] // Journal of Physical Chemistry. B. — 2006. — Vol. 110. — P. 13458–13469. — DOI : https://doi.org/10.1021/jp062433f

9. Effect of counterion hydration numbers on the development of Electroconvection at the surface of heterogeneous cation-exchange membrane modified with an MF-4SK film / V. V. Gil [et. al.] // Petroleum Chemistry. — 2016. — Vol. 56 (5). — P. 440–449. — DOI: https://doi.org/10.1134/S0965544116050066

10. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova [et. al.] // Journal of Membrane Science. — 2016. — Vol. 500. — P. 161–170. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.018

11. Лаврентьев, А. В. Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений / А. В. Лаврентьев, А. В. Письменский, М. Х. Уртенов. — Краснодар : Изд-во КубГТУ, 2006. —147 с.

12. Model and Experimental Studies of Gravitational Convection in an Electromembrane Cell / A. V. Pismensky [et. al.] // Russian Journal of Electrochemistry. — 2012. — Vol. 48 (7). — P. 830–841. — DOI: https://doi.org/10.1134/S1023193512070075

13. Коваленко, А. В. 3D-моделирование переноса бинарного электролита в гальваностатическом режиме в условиях электронейтральности [Электронный ресурс] / А. В. Коваленко, Е. В. Казаковцева, М. Х. Уртенов // Научный журнал КубГАУ. — 2015. — № 110 (06). — С. 1–12. — Режим доступа: http://www.ej.1gb.ru/2015/06/pdf/23.pdf (дата обращения 02.03.18).

14. Chronopotentiometric Response of Electrically Heterogeneous Permselective Surface: 3D Modelling of Transition Time and Experiment / S. A. Mareev [et. al.] // Journal of Physical Chemistry. C. — 2016. — Vol. 120. — P. 13113–13119. — DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03629

15. Мареев, С. А. Одномерное моделирование результатов хронопотенциометрии в сверхпредельных токовых режимах [Электронный ресурс] / С. А. Мареев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2015. — Т. 17, № 2. — С. 171–180. — Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_2_2015_006.pdf (дата обращения 05.11.18).

16. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment [Электронный ресурс] / S. A. Mareev [et. al.] // Journal of Membrane Science. — 2016. — Vol. 500. — P. 171–179. — Режим доступа: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.026 (дата обращения 05.11.18).

17. Анализ краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома [Электронный ресурс] / А. В. Коваленко [и др.] // Научный журнал КубГАУ. — 2012. — № 77 (03). — С. 1–14. — Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2012/03/pdf/57.pdf (дата обращения 05.11.18).

18. Численное решение краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома [Электронный ресурс] / А. В. Коваленко [и др.] // Научный журнал КубГАУ. — 2012. — № 77 (03). — С. 1–16. — Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2012/03/pdf/58.pdf (дата обращения 05.11.18).

19. Хромых, А. А. Асимптотическое решение краевой задачи модели ЗОМ тернарного электролита / А. А. Хромых, А. В. Коваленко, М. Х. Уртенов // Фундаментальные исследования. — 2014. — № 8, ч. 3. — С. 600–606.

20. Kovalenko, A. V. Decomposition of the two-dimensional Nernst-Planck-Poisson equations for a ternary electrolyte / A. V. Kovalenko, A. A. Khtomykh, M. K. Urtenov // Doklady Mathematics. — 2014. — V. 90 (2). — P. 635–636. — DOI: https://doi.org/10.1134/S1064562414060271

21. Коваленко, А. В. 2D-моделирование переноса ионов соли для бинарного электролита в гальванодинамическом режиме / А. В. Коваленко, А. М. Узденова, М. Х. Уртенов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. — 2013. — № 3. — С. 67–76.

22. Numerical Simulation of the Nonequilibrium Diffuse Double Layer in Ion-Exchange Membranes / J.-A. Manzanares [et. al.] // Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Vol. 97. — P. 8524–8530. — DOI: https://doi.org/10.1021/j100134a023

23. Moya, A.-A. Electrochemical impedance of ion-exchange systems with weakly charged membranes / A.-A. Moya // Ionics. — 2013. — Vol. 19. — P. 1271–1283. — DOI: https://doi.org/10.1007/s11581-013-0850-0

24. Newman, J.-S. Electrochemical systems / J.-S. Newman. — New Jersey : Prentice Hall, 1973. — 464 p.

25. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. — 1979. — Vol. 75. — P. 231–246. — DOI: https://doi.org/10.1039/F29797500231

26. Doolan, E.-P. Uniform numerical methods for problems with initial and boundary layers / E.-P. Doolan, J.-J.-H. Miller, W.-H.-A. Schilders. — Dublin : Boole Press, 1980. — 324 p.

27. Математическое моделирование физико-химических процессов в среде ComsolMultiphysics 5.2 / А. В. Коваленко [и др.]. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 228 с.

28. Мембраны и мембранные технологии / Под. ред. А. Б. Ярославцева. — Москва : Научный мир, 2013. — 612 с.

29. 2D-моделирование переноса бинарного электролита в электромембранных системах / А. В. Коваленко [и др.] // Известия Кубан. гос. ун-та. Естественные науки. — 2013. — № 2. — С. 52–57.

Поступила в редакцию 03.08.2018
Сдана в редакцию 05.08.2018
Запланирована в номер 03.09.2018

Received 03.08.2018
Submitted 05. 08.2018
Scheduled in the issue 03.09.2018

Об авторах:

Узденова Аминат Магометовна,
доцент кафедры «Информатика и вычислительная математика» Карачаево-Черкесского государственного университета (РФ, 369202, г. Карачаевск, ул. Ленина, 29),
кандидат физико-математических наук, доцент.
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5951-9876
uzd_am@mail.ru

Уртенов Махамет Али Хусеевич,
заведующий кафедрой «Прикладная математика» Кубанского государственного университета (РФ, 350040, г. Краснодар, Ставропольская, 149), доктор физико-математических наук, профессор.
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0252-6247
urtenovmax@mail.ru

Autors:

Uzdenova, Aminat M.,
associate professor of the Informatics and Computational Mathematics Department, Karachay-Circassian State (29, Lenin St., Karachaevsk, 369202, RF), Cand.Sci. (Phys.-Math.), associate professor,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5951-9876
uzd_am@mail.ru

Urtenov, Makhamet A. Kh.,
Head of the Applied Mathematics Department, Kuban State University (149, Stavropolskaya St., Krasnodar, 350040, RF), Dr.Sci. (Phys.-Math.), professor,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0252-6247
urtenovmax@mail.ru